

Témavezető neve.....Földiné dr. Polyák Iára.....

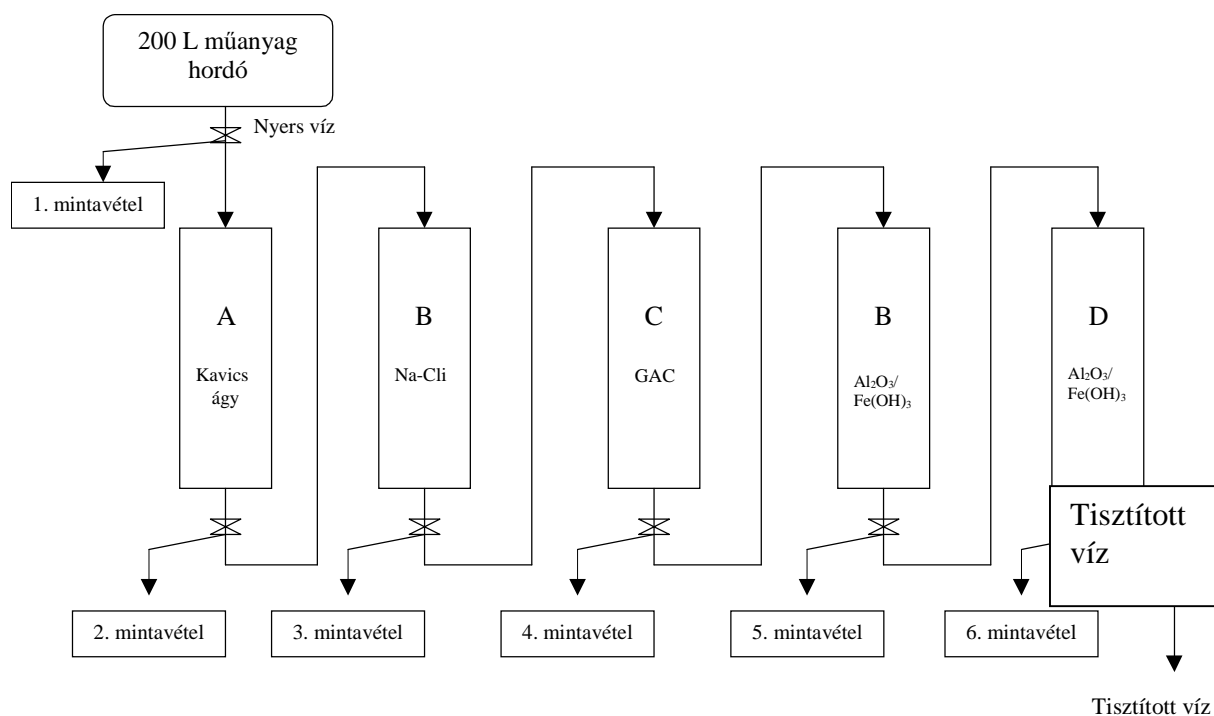
A téma címe.....Komplex vízkezelés természetbarát anyagokkal.....

A kutatás időtartama: 2003-2006

A kutatás során laboratóriumi kísérletekben komplex ioncserés és adszorpciós eljárást fejlesztettünk ki, amely alkalmas az ivóvízben lévő ammónium-, vas-, mangán-, bór- és arzénionok, valamint a humin anyag eltávolítására. Öt különböző ioncserélő, ill. adszorbens anyagot készítettünk elő és meghatároztuk a kezelt víz mennyiségét, az ioncsere és adszorpciós kapacitást az EU normatíváknak megfelelő határértékekig. ($\text{NH}_4^+=05$ mg/L; Fe=0,2 mg/L; Mn=0,2 mg/L; As=10 $\mu\text{g/L}$; B=1 mg/L; humin anyag 0,5 mg/L). Az eljárás során környezet barát, természetes és mesterséges ioncserélő anyagokat és adszorbenseket alkalmaztunk, a tisztítási folyamatot és regenerálási ciklusokat hulladékszegény technológiával végeztük. Munkánkat három területen végeztük:

-(i) a laboratóriumi kísérletek alapján terveztünk és elkészítettünk egy 5 egységből álló szabadtéri berendezést, amelyet ammónium-, vas-, mangán- és arzénionok, valamint a huminanyagok eltávolítására alkalmaztunk és szabadtéren, helyszíni kísérletekben, a Makó-Térségi Víziközmű Kft. **Makó 10. sz. kútjánál** üzemeltettünk 2003-ban és 2004-ben május-október közötti időszakban (1. ábra).

1. ábra Helyszíni kísérletek során végzett ivóvíztisztítás technológiai folyamatábrája



-(ii) görög-magyar közös kutatási program keretében laboratóriumi és helyszíni (**Makó 10. sz. kút**) kísérletekben hasonlítottuk össze Nikolaidis (1999) AsRT technológiáját az általunk alkalmazott arzén eltávolítási módszerrel.

-(iii) a a víznyerő helyeken nyert tapasztalatok azt mutatták, hogy az általunk kifejlesztett technológiára a vízjogi engedély megszerzéséhez további vízszennyezők

eltávolítására is szükség van, mert a mélyfúrású kutak vizében a fenti komponenseken kívül a bór koncentrációja is a határérték feletti (>1 mgB/L). Így a bór eltávolítására laboratóriumi kísérleteket végeztünk bórra szelektív ioncserélő gyantával. Vizsgáltuk az áramlási sebességnek, az oldat pH-jának és bórkoncentrációjának, a mátrix anyagoknak a hatását az ioncsere kapacitásra és a kezelt víz mennyiségére. Kísérletekben határoztuk meg a regeneráló és kondicionáló oldatok mennyiségét, valamint azok ismételt felhasználásának lehetőségét.

(i) Helyszíni kísérletek ivóvíz tisztítására

A szabadtéri kísérleteket a Makói Víziközmű Kft. két telephelyén (Makó 10. kút és Óföldreák)) végeztük. A helyszínen üzemeltetett kísérleti berendezésekben a lebegőanyag eltávolítására kavicságyat, az ammóniumionok eltávolítására Na-forma természetes klinoptilolitot (Na-Cl), a huminsavra aktív szenet (GAC), az arzénikora alumínium-oxid felületén „in situ” leválasztott Fe(OH)₃-t alkalmaztunk (Fe(OH)₃/Al₂O₃) folyamatos rendszerben. Az ioncserélővel és adszorbenssel töltött oszlopokat egymás után kötöttük, és 5 ÁT/h (400 mL/h) áramlási sebességgel a kútból kitermelt nyers vizet vezettük át.

Vizsgáltuk, hogy az átfolyt víz térfogatának függvényében hogyan változik az egyes oszlopokról elfolyó vízben a vizsgálandó alkotók koncentrációja, melyből kiszámolható az egyes ioncserélők és adszorbensek adott ionokra vonatkozó kapacitása. Amennyiben az oszlopokról elfolyó vízben, illetve a tisztított vízben adott ionok koncentrációja a megengedett eü. határértéket meghaladta, az adott töltetet regeneráltuk.

A kút vizében a vizsgált alkotók átlagos koncentrációját az 1. táblázat foglalja össze.

1. táblázat

	Makó 10. sz. kút	Óföldreák
Arzén	60-70 µg/L	140-180
Ammónium-ion	1,4-1,9 mg/L	1,3-1,9
Huminsav	2,5-4,0 mg/L	2-5,8
Vas	0,16-0,2 mg/L	0,2-9,1
Mangán	0,05-0,07 mg/L	0,06-0,1
Bór	0,1-3,2 mg/L	0,6-2,3

A kísérleti periódus alatt a naponként víztesztek segítségével ellenőriztük a berendezés működését, továbbá hetenként egy alkalommal a nyers-, illetve az egyes oszlopokról elfolyó vízből a szükséges analitikai vizsgálatokat laboratóriumban végeztük el a hatályos szabványok alapján.

Az ivóvíz-tisztítási kísérletben meghatároztuk az optimális kimerítési-regenerálási ciklusokat. A szabadban elhelyezett berendezésben olyan PVC-oszlopokat használtunk, melyek fala nem átlátszó, így a tölteteken az algák elszaporodását meg tudtuk akadályozni. A nyers vizet egy kb. 200 L-es műanyag hordóból, engedték az oszlopokra. A tartályban kivált lebegőanyag, valamint a vas-, mangán-hidroxid eltávolítása céljából Na-Cl elé egy kavicságyat helyeztünk.

Ammóniumionok eltávolítása Na-forma klinoptiloliton

Az ivóvízben az egészségügyi határérték az EU előírásainak megfelelően 0,5 mg NH₄⁺/L-t. A Na-forma klinoptilolitot tartalmazó oszlop 670 ÁT (2670 L) nyers víz kezelését biztosította, amikor is az ammóniumionok 80 %-át távolítottuk el a vízből. Az ioncsere kapacitás 1,26 mg/g-nak adódott. Ezután az ioncserélő anyagot regeneráltuk. 20 g NaCl/L-es koncentrációjú oldatot, szivattyú segítségével alulról fölfelé, 400 mL/h (5 ÁT/h) sebességgel

áramoltattunk át a regenerálandó oszlopon, majd desztillált vízzel klorid mentesre mostuk a töltetet. Az így regenerált Na-forma klinoptilolit a rendszerbe való visszahelyezése után ismét alkalmassá vált a további kísérletekhez. Az elfolyó vízben mért NH_4^+ -ion koncentráció 0,1 mg/L volt. Kb. 1400 ÁT átfolyt vízmennyiség után a töltetről elfolyó víz ammónium-ion koncentrációja ismét elemelkedést mutatott, ebből adódóan 1400 ÁT után ismét regenerálásra volt szükség. Az eredmények alapján megállapíthatuk, hogy klinoptilolit regenerálása fontos lépés, mert nem megfelelő regenerálás esetén az ioncserélő ammónium-ion eltávolítási hatékonysága nem volt azonos az elvárattal, melyet a korábbi eredmények alapoztak meg. Ennek oka valószínűsíthetően a nyers vízben mért nagy mennyiségű vastartalmú lebegőanyag, amelyet nem távolított el hatékonyan a kavics ágy, s blokkolta az ioncsere helyeket.

Huminsav eltávolítása granulált aktív szénen

A nyersvíz huminsav tartalmának csökkentésére granulált aktív szenet alkalmaztunk, amely az korábbi kísérleti eredmények alapján az elvárásoknak megfelelően hatékonyan távolította el a tisztítandó vízből a huminanyagok nagy részét. A huminanyagok vízből való eltávolítására az első sorozatban Baern tip. GAC-t alkalmaztunk. Ez az töltetet 2000 ÁT után kicseréltük, mivel az elfolyó vízben mért huminsav koncentráció meghaladta a 0,5 mg/L-es határértéket. Az GAC regenerálását sem a helyszínen, sem pedig a laboratóriumban nem tudtuk megoldani, így annak kimerülésekor mindig új adszorbent helyeztünk az oszlopba. Az új adszorbens Chemviron Carbon (Belgium) által gyártott Filtrasorb 300 típusú aktív szén volt, melyből 4 L-t töltöttünk az oszlopba. A töltet kicserélése után az oszlopról elfolyó vízben mért huminsav koncentráció 0,27 mg/L volt, ami 1500 ÁT után ismét emelkedést mutatott és meghaladta a 0,5 mg/L-es határértéket. Az új adszorbens kisebb hatékonysággal működött, mint a Baern gyártmányú GAC. A kapacitás csökkenés oka lehet még az adszorbense került lebegő anyag is, amit a szűréssel nem tudtunk kellőképpen eltávolítani.

Arzénionok eltávolítása $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ adszorbenssel

Az arzénionok eltávolítása vas-hidroxiddal bevont aktivált alumínium-oxid adszorbensekkel történt. A berendezésben két töltött oszlopot használtunk, (1.sz.-, illetve 2.sz. adszorbensek). A tölteken 700 ÁT vizet tudtunk kezelni, amikor is az elfolyó vízben $<10 \mu\text{g As/L}$ volt a koncentráció. Az $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ adszorbenseket kimerüléskor új adszorbensekkel töltött oszlopokra cseréltük le, majd a laboratóriumban elvégeztük a regenerálást. A töltetet az oszlopból kivéve szárítószekrényben $105 \text{ }^\circ\text{C}$ -on megszáritottuk, majd a felületén újból leválasztottuk a $\text{Fe}(\text{OH})_3$ csapadékot. A kísérletek során a kimerült adszorbenseket mindig regeneráltakal helyettesítettük, így tudtuk meghatározni az egyes adszorbensek kapacitását, illetve a kimeríthetőség mértékét. A kísérleti ciklusban összesen 4 adszorbenssel töltött oszlopot használtunk, és ezzel biztosítani lehetett május-október időintervallumban a $<10 \text{ mg As/}$ határértéket.

A helyszíni kísérletek során teljes vízkémiai elemzésre havonta egy alkalommal került sor, melynek egyik eredményét az alábbi táblázat mutatja. .

Teljes vízkémiai elemzés a nyers-, illetve a tisztított vízből

Vizsgált komponens	Nyers vízben mért érték	Tisztított vízben mért érték
KOI (mg/L)	3,4	0,8
m-lúgosság	6,9	2,9

összes keménység (CaOmg/L)	34,2	39,8
karbonát keménység	34,2	39,8
fajl.el.vez.kép. $\mu\text{S}/\text{cm}$	525	509
pH	7,48	7,82
kalcium (mg/L)	13,5	16,2
magnézium (mg/L)	6,8	7,5
nátrium (mg/L)	100,3	107,5
kálium (mg/L)	0,74	0,62
ammónium (mg/L)	1,52	1,33
arzén ($\mu\text{g}/\text{L}$)	57,2	3,4
vas (mg/L)	1,08	0,122
mangán (mg/L)	0,1	0,042
hidrokarbonát (mg/L)	422	179
nitrit (mg/L)	0,07	0,02
nitrát (mg/L)	<0,01	<0,01
klorid (mg/L)	4,6	6,4
szulfát (mg/L)	<4,0	<4,0
huminsav (mg/L)	3,3	0,6

A táblázat eredményeit összehasonlítva megállapítható, hogy a kísérletek során alkalmazott tisztítási eljárásnál, a tisztítandó vízből eltávolítandó alkotók koncentrációinak változásán kívül, az egyéb vízminőségi paraméterek is változtak számottevően. A technológia működtetése során a nyers vízhez képest nagymértékben csökkent a tisztított vízben a KOI, m-lúgosság és a hidrokarbonát koncentrációja, kis mértékű csökkenést mutatott a tisztított vízből vett minta kálium- és kloridion koncentrációja. Csekély mértékben megnőtt a tisztítási eljárás során az ivóvíz keménysége, Ca^{2+} -, Mg^{2+} -, Na^+ -, illetve NO_2^- -ion koncentrációja, viszont az SO_4^{2-} és NO_3^- koncentráció nem változott.

A berendezésben használt ioncserélő és adszorbensek működése jól követhető volt az ammónium- és arzénionokra alkalmas Merck víztesztek segítségével. Az oszlopok cseréje jól tervezhető, mivel a Na-Cl és a $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ tartalmú oszlopok regenerálására/cseréje napi 10 órás működéssel számolva kéthetenként kerül sor, míg a GAC oszlopot 4 hét után kellett cserélni.

(ii) AsRT alkalmazása helyszíni kísérletekben ivóvíz arzénmentesítésére

Az irodalmi adatok áttekintése alapján úgy találtuk, hogy az adszorpciós módszeren és csapadékképzésen/koaguláción kívül még számos módszer alkalmas lehet az arzénionok eltávolítására. Így próbáltuk ki Nikolaidis (1999) által kifejlesztett AsRT technológiát a laboratóriumban és a makói helyszínen, a 10-es kútnál. A módszer lényege, hogy kellő mennyiségű oldott oxigén jelenlétében a speciális vasforgácsból lassan oldódik a vas, majd oxidálódik Fe^{3+} -ionokká, frissen képződik $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ami megköti az arzénionokat.

A laboratóriumi kísérletek eredményei alapján megállapítottuk, hogy 12000 ÁT víz kezelése után az elfolyó víz As koncentrációja $<10 \mu\text{g}/\text{L}$, a 8 mL-es oszlopba töltött anyag nem merült ki, azonban olyan nagy volt a töltet ellenállása, hogy nem folyt át a víz. A későbbiekben a vasforgácsot granulált alumínium-oxiddal és zeolittal kevertük össze, hogy a víz átfolyási sebességét be tudjuk állítani 5 ÁT/h-ra, a szabadtéri kísérletben így használtuk fel. A kísérlet során 1952 ÁT, azaz 11,712 m^3 vizet tisztítottunk meg. Az adszorpciós kapacitás 113 mg As/kg-nak adódott. Az elfolyó víz As koncentrációja 10-20 $\mu\text{g}/\text{L}$ volt. Az eredmények alapján megállapíthattuk, hogy az AsRT technológia olyan esetekben

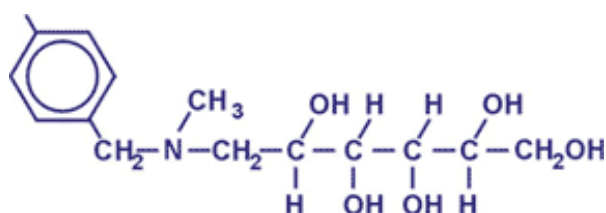
alkalmazható jól, amikor a víz As koncentrációja nagy (>100-300 µg/L), azonban akkor is csak egy előtisztítási műveletnek tekinthetjük, mivel folyamatosan nem biztosítható a 10 µg/L-es határérték. Előtisztítóként a Fe(OH)₃/Al₂O₃ töltetek elé is tehető. Ezen kívül még egy nehézség adódik. A szűrési sebesség nagyon kicsi, a redoxi folyamatok megfelelő igénye miatt az eredményes víztermelést nagyon nehezíti teszi. A mélyfúrású kutak esetében nagyon kicsi az oldott oxigén és emiatt kell az áramlási sebesség csökkentésével a megfelelő tartózkodási időt biztosítani.

(iii) Bór elválasztása ioncserélő gyantával

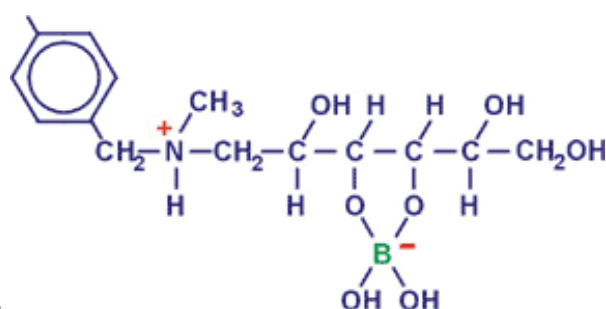
Laboratóriumi kísérletekben foglalkoztunk a bór ivóvízből való eltávolításával. A kutatást az indokolja, hogy azokon a helyeken, ahol az ivóvíz ammónium-, arzén-, vas-, mangánionokkal, szerves anyagokkal szennyezett, továbbá a víz hőmérséklete magas, ott további szennyező anyagok is megtalálhatók a vízben, pl. bór vagy nátriumionok. További szempont, hogy bármilyen tisztítási technológia engedélyezettésekor a hatóságok megvizsgálják, milyen egyéb nemkívánatos alkotók vannak még a vízben, s azokra is kell megoldást találni, vagyis komplex víztisztításban kell gondolkodni.

Kísérleti munkánkhoz az Amberlite 743 bórszelektív ioncserélő gyantát választottuk.

A gyanta egy mikropórusos polisztirol mátrix, amely n-metil-glukamin csoportokat tartalmaz: R-CH₂-N(CH₃)-CH₂-CHOH-CHOH-CHOH-CHOH-CH₂-OH. Az „R” a polisztirol mátrixot jelöli:



A vízben (pH=7,5-8,5) lévő bór gyakorlatilag bórsav formában van jelen és gyanta szorbit-csoportjaival kellően stabilis komplexet képez víz kilépése közben, és a tercier amin csoport protonálódik:



A gyanta kénsavval regenerálható, majd ammónium-hidroxiddal formatálható. Az így előkészített gyantán tanulmányoztuk a bór oldat koncentrációjának, pH-jának és az áramlási sebességnek a hatását a gyanta kapacitására és a kezelt víz térfogatára. A vizsgálatokat először modelloldatokkal, majd pedig Makóról származó vízzel elvégeztük. Természetes vízzel jól egyező koncentrációjú és pH-jú oldatokkal végzett vizsgálatok eredményeként azt kaptuk, hogy az 1 mgB/L határértékig 5 mg/L B kiindulási koncentráció és pH~8 esetében 149 ÁT víz kezelhető és kapacitás 2,2 mgB/mL gyanta. Ezután regeneráltuk a gyantát 10 %-os kénsavval. A regenerálás hatásfoka 97-99 % volt. A regeneráló savat ismételtelen felhasználhattuk, az eddigiekben 5 alkalommal, vagyis hulladék nem termelődött. A kénsav

koncentrációja kismértékben csökkent . 5 ciklus után 0,4 %-al volt kevesebb, mint kezdetben. A formatáláshoz ammónium-hidroxidot használtunk, amelynek jelentős része fordítódott a sav maradékának semlegesítésére, valamint a gyantán az OH-csoportok újbóli kialakítására.

A megfelelő formára hozott gyantát használatbavétel előtt és minden regenerálás után desztillált vízzel semlegesre mossuk. A gyantát eredetileg nagy bórkoncentrációjú vizek (szennyezett vizek, tengervíz) börtartalmának eltávolítására alkalmazták.

A magyarországi mélyfúrású kutakból nyert ivóvizekben néhány mg/L-nyi mennyiségek vannak, így az adott összetételű vízzel végzett kísérletek eredményei alapján dönthető el a a gyanta hatékonysága. Ezért Makó környéki kútból származó vízzel is végeztünk kimerítési kísérleteket. Makói vízzel (természetes mátrix jelenlétében) 450 ÁT volt a kezelt víz térfogata, és a kapacitás 1,8 mg B/mL gyanta. Az eredmények alapján úgy tűnt, hogy a természetes víz összetevő előnyösen befolyásolták az ioncser folyamatot, ezért részletesen megvizsgáltuk, mely komponens lehet az.

Ammóniumion jelenlétében azt tapasztaltuk, hogy makói vízhez képest 25 %-al kevesebb, a modelloldatokhoz képest 30%-al több víz kezelhető, a gyanta kapacitás nem változott, a pH értéke viszont az elfolyó vízben 1-2 egységgel a savas irányba tolódott el.

Az As(V)-vegyületek hatását a bór megkötődésére Na-arszáttal vizsgáltuk, mivel a nagy arzéntartalmú vizekben az összes arzén 70-75%-a arzenátionok formájában van jelen. A kimerítés során meghatároztuk a kiindulási és elfolyó oldatok pH-ját bór- és arzén (V)-ion tartalmát. A regeneráláskor és formatáláskor használt oldatok börtartalmát ICP-OES készülékkel, míg az arzéntartalmat atomabszorpciós módszerrel határoztuk meg.

Különböző (5-200 μ g/L) arzéntartalom mellett mintegy 300 ÁT víz kezelése valósult meg. Az arzenátion tartalmú oldattal való kimerítés során mintegy 290 ÁT víz kezelése valósult meg (modelloldatok esetén 149 ÁT, makói vízzel 420 ÁT). A gyanta kapacitása 1,42 mg/mL volt (makói víz esetén 1,54 mg/mL).

Az arzén koncentráció növekedésével egyre több bór jelenik meg az elfolyó vízben, mivel az arzén beépült a bór helyére az anioncserélő gyantán. A pH változása az elfolyó oldatokban a kiindulási oldat pH értékéhez képest mindkét irányban kismértékű.

A kimerítés során az arzén befolyásolta a bór megkötődését a gyantán, nagyobb arzénmennyiség esetén a gyanta az arzenátionokat kötötte meg, s nem a borátionot. Ez azt mutatja, hogy a vízből el kell távolítani először az arzenátionokat, vagyis a tisztítási műveletben az arzenátionok eltávolítására alkalmazott $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ adszorbenseket tartalmazó oszlopokat az Amberlite IRA743 tartalmú oszlopok elé kell helyezni. Indokolja ezt az elhelyezési módot az is, hogy az Amberlite IRA743 gyantáról a regenerálás során az arzént nem sikerült teljes mértékben eltávolítani, így további kimerítések során csökken a kezelhető víz mennyisége, vagyis a gyanta kapacitása.

A huminsav hatásának vizsgálatakor azt tapasztaltuk, hogy mintegy 309 ÁT víz kezelése valósult meg, a gyanta kapacitása 1,66 mg/mL volt. Az adatok szerint a huminsav a bór megkötődését nem befolyásolta, figyelembe kell venni azt, hogy a nagy molekulájú természetes szervesanyag gátolja az ioncserélőgyanta funkcionális csoportjait, így azok működése nem kielégítő. Ennek megfelelően, hasonlóan a többi adszorbens és ioncserélő védelme érdekében a szervesanyag eltávolításának meg kell előznie a bór ioncseréjét.

A nátriumion hatásának vizsgálatakor kimerítést 5 mgB/L és 100-120 mgNa/L tartalmú modelloldatokat használtunk. A nagy nátriumtartalmat a dél-alföldi területek ivóvizében megjelenő nátriumkoncentráció szerint állítottuk be, ezáltal is modellezve a mélyfúrású kutak vizének minőségét.

A nátriumion tartalmú oldattal való kimerítés során mintegy 415 ÁT víz kezelése valósult meg. A gyanta kapacitása 2,28 mg/mL volt. Az ammónium-, arzenátionok és huminanyagok hatásait összehasonlítva, megállapítható, hogy lényegében a Na-ionok

jelenlétének tulajdonítható természetes vízzel kapott eredmény. A Na-ionok kompenzálják az ammóniumionok jelenlétében tapasztalt kedvezőtlen pH változást is.

A kalcium- és magnéziumionok jelentős mértékben nem befolyásolták a bór megkötődését a gyantán.

Az eredmények alapján összefoglalásként megállapíthatjuk, hogy ha a korábban kidolgozott komplex ivóvíztisztítási rendszerbe szeretnénk beépíteni a bór eltávolítására alkalmas Amberlite IRA-743 ioncserélő gyantát tartalmazó oszlopot, akkor mindenképpen csak az arzén eltávolítására szolgáló Al_2O_3 hordozó felületén "in situ" kialakított $\text{Fe}(\text{OH})_3$ adszorbens után szabad elhelyezni. Lehetőleg a huminsav eltávolítását is meg kell valósítani a bór-ioncsere előtt. Az ammóniumionok eltávolítását a bór megkötése után célszerű elvégezni. Az ammóniumion tartalom ugyan csökkentette a kezelhető víz mennyiségét, ez indokolná eltávolítását még a bórszelektív ioncserélő használata előtt. A bór és ammónium tartalmú oldattal való kimerítés után azonban a regeneráláskor és formatáláskor ammónium maradhat a gyantán. Így a következő kimerítés során a kezdeti elfolyó oldatokban megjelenik a vízben. Technológiai sorrend tehát a következő: Kavics ágy \Rightarrow GAC \Rightarrow Amberlite IRA743 \Rightarrow $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ \Rightarrow Na-Cl.